

F-104 mFSI

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年10月 6日

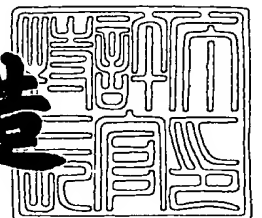
出 願 番 号
Application Number: 特願2000-307029

出 願 人
Applicant (s): エム・エフエスアイ株式会社

2000年11月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3093864

【書類名】 特許願
【整理番号】 M005
【提出日】 平成12年10月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B08B 07/04
H01L 21/304

【発明者】
【住所又は居所】 岡山県岡山市栢谷 1 0 6 2 - 1
【氏名】 松野 幸作

【発明者】
【住所又は居所】 岡山県岡山市高柳西町 7 - 5 5
【氏名】 伊賀 雅夫

【特許出願人】
【識別番号】 597140523
【氏名又は名称】 エム・エフエスアイ株式会社

【代理人】
【識別番号】 100098707
【弁理士】
【氏名又は名称】 近藤 利英子

【選任した代理人】
【識別番号】 100077698
【弁理士】
【氏名又は名称】 吉田 勝広

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 052917
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0001136

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 基板処理方法および基板処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に存在する有機物の除去方法であって、オゾンを含有了したガスを超純水に溶解した水（以下オゾン水という）で基板を処理する工程と、水素を含有了したガスを超純水に溶解した水（以下水素水という）で基板を処理する工程とを含み、これらの工程を連続的に行うことを特徴とする基板処理方法。

【請求項 2】 基板上に存在する有機物の除去方法であって、オゾンを含有了したガスと水素を含有了したガスを超純水に溶解した水、もしくはオゾン水と水素水とを混合した水（以下混合水という）で基板を処理するか、あるいはオゾン水と水素水とで基板を同時に処理する工程を含むことを特徴とする基板処理方法。

【請求項 3】 被処理基板が、ガラス基板、シリコンもしくは金属化合物の結晶からなる基板である請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。

【請求項 4】 被処理基板が、有機物またはイオンが注入された有機物で汚染された基板である請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。

【請求項 5】 被処理基板が、半導体素子製造工程において付着した有機物で汚染された基板である請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。

【請求項 6】 オゾン水のオゾン濃度が、10ppm 以上である請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。

【請求項 7】 水素水の水素濃度が、0.5ppm 以上である請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。

【請求項 8】 オゾン水、または混合水の被処理基板に対する付与速度が、基板面積 1cm^2 当たり $1\text{ml}/\text{min}$ 以上である請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。

【請求項 9】 水素水、または混合水を、超音波処理により活性化して被処理基板に付与する請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。

【請求項 10】 被処理基板を水平回転させながら処理を行なう請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。

【請求項 1 1】 被処理基板の回転数が、5 0 0 r p m 以上である請求項 1 0 に記載の基板処理方法。

【請求項 1 2】 同一の処理装置内で処理を行なう請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。

【請求項 1 3】 被処理基板を 3 0 ℃ 以上に加温して処理する請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。

【請求項 1 4】 加温を、加熱超純水または加熱窒素を導入して行なう請求項 1 3 に記載の基板処理方法。

【請求項 1 5】 オゾン水、水素水または混合水で基板を処理する工程のいずれかの工程の前に、酸化性ガスを用いて有機物を灰化処理する請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。

【請求項 1 6】 オゾン水、水素水または混合水で基板を処理する工程のいずれかの工程の前に、有機溶剤で基板の洗浄を行なう請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。

【請求項 1 7】 オゾン水、水素水または混合水で基板を処理する工程のいずれかの工程の後に、フッ化水素を含んだ水で基板を処理する請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。

【請求項 1 8】 処理槽と、該処理槽中において水平回転する基板保持体と、処理槽の上部に設けられ、下方に液体を供給するノズルと、該ノズルに液体を供給する導管と、全体を閉鎖するチャンバーとを有し、上記ノズルが基板の直径以上の長さで基板の直径より狭い幅とを有する棒状であることを特徴とする基板の処理装置。

【請求項 1 9】 ノズル中に超音波発生装置を有する請求項 1 8 に記載の処理装置。

【請求項 2 0】 ノズルが、オゾン水の流路、水素水の流路または混合水の流路を有し、これらの流路が超音波に対して遮蔽されている請求項 1 9 に記載の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子形成用のウェハ、ガラス基板、セラミック基板などの各種基板の上に回路などの構造（パターン）を形成した後、基板上に残留する有機物などの異物や構造形成中または後に付着した他の異物を洗浄除去する基板処理方法と基板処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

基板上に微細な電氣的素子や回路などの構造を形成する場合、基板上にフォトリソ（以下レジストという）などの有機物を塗布、露光、現像して、任意のレジストパターンを形成し、基板表面をエッチングなどの処理をすることによって、前記構造を形成している。この処理を行った後に基板上の不要なレジストを除去する。

【0003】

上記のレジストの除去後には、基板上に残ったレジストの微細片や、構造形成中または後に付着した他の異物を基板から洗浄除去する必要がある。従来この洗浄方法は、レジストの種類や条件、あるいは素子形成工程によって湿式方法と乾式方法とに分けられている。

【0004】

上記湿式方法では、多くの場合、硫酸、過酸化水素水などを主たる成分とする酸化力を有する薬液を用いている（SPM処理）。一方、前記乾式方法では、酸素を主たるプロセスガスとして、基板上の有機物などを酸化分解（アッシング）して除去している。また、基板の汚染状況によっては、酸素プラズマを用いたアッシング処理、SPM処理およびアンモニアと過酸化水素などを主たる成分とする薬液処理（APM処理）を適当に組み合わせた洗浄処理が行なわれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来方法において、湿式方法で処理する場合には、硫酸、過酸化水素、アンモニアなどの薬剤を使用することから、基板に腐蝕などの悪影響を与える硫酸蒸気の発生や、アンモニアによる鉄分の混入によって、形成された構造に欠陥が

生じることがあり、これらを回避するためには、これらの処理後に、大量の洗浄水を必要とし、かつ排水による環境負荷が大きいという課題がある。また、乾式方法において酸素プラズマを用いると、該プラズマは高エネルギー状態であり、化学的に敏感な基板および該基板に形成された構造に大きなダメージを与えることがあるという課題がある。

【0006】

従って本発明の目的は、硫酸、過酸化水素、アンモニア、酸素プラズマなどの使用を必須とせずに、有害蒸気の発生、鉄分の混入、基板の損傷、環境負荷などを生じることなく、従来技術と同様な洗浄効果が得られる基板の処理方法および処理装置を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、基板上に存在する有機物の除去方法であって、オゾンを含有了したガスを超純水に溶解した水（以下オゾン水という）で基板を処理する工程と、水素を含有了したガスを超純水に溶解した水（以下水素水という）で基板を処理する工程とを含み、これらの工程を連続的に行うことを特徴とする基板処理方法；基板上に存在する有機物の除去方法であって、オゾンを含有了したガスと水素を含有了したガスとを超純水に溶解した水、もしくはオゾン水と水素水とを混合した水（以下両者を纏めて混合水という）で基板を処理するか、あるいはオゾン水と水素水とで基板を同時に処理する工程を含むことを特徴とする基板処理方法；およびこれらの方法を実施する処理装置を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の方法によって処理される基板とは、例えば、ガラス基板、シリコンもしくは金属化合物の結晶からなる基板などの各種基板が挙げられ、特に限定されないが、レジストなどの有機物を用いて基板上に各種パターンを形成し、レジスト除去工程を経た基板が本発明の主たる対象となる。

【 0 0 0 9 】

すなわち、レジストを用いて、パターン露光、現像、ベーキング、エッチング、レジスト剥離などによって基板上に各種パターンが形成されるが、レジスト剥離において、レジストが完全に基板から除去されることはなく、微細なレジスト片が基板上に残り、あるいは一旦剥離した微細レジスト片が基板に再付着したり、また、上記工程において各種の微細な異物が基板に付着している場合が多い。本発明はこのような基板の洗浄に特に有用である。

【 0 0 1 0 】

また、レジストに多量のイオンを注入した場合、例えば、 1 cm^2 当たり 10^{15} 個以上イオンを注入した場合には、残レジスト（レジスト剥離後に残ったレジスト片）の除去には前記乾式方法の酸素プラズマなどを用いるが、イオンの注入量が 10^{13} 個程度の場合には、本発明の方法でも十分に残レジストの除去が可能であり、従って本発明の方法は、LSIなどの半導体素子製造工程において、イオンの注入量が 10^{13} 個以下の残レジストの除去に特に有用である。

【 0 0 1 1 】

本発明において使用するオゾン水は、オゾンを含む気体を超純水に溶解させたものであり、オゾン水のオゾン濃度は 10 ppm 以上であることが必要で、好ましくは $50\sim 100\text{ ppm}$ の濃度である。オゾン濃度が 10 ppm 未満では、基板に付着しているレジスト片などの有機物の酸化分解が不十分である。また、オゾン濃度は高い程好ましく、 100 ppm を越えてもよい。このようなオゾン水は、公知のオゾン発生装置から発生したオゾンを含む気体を超純水に接触されることにより容易に得られる。上記オゾン水は、オゾンの他に、オゾンの濃度を維持するために、二酸化炭素、炭酸アンモニウム、酢酸または蟻酸などを含有していてもよい。

【 0 0 1 2 】

上記オゾン水の被処理基板に対する付与速度は、基板面積 1 cm^2 当たり 1 ml/min 以上、好ましくは $1\sim 10\text{ ml/min}$ である。付与速度が 1 ml/min 未満では、オゾン水が基板の表面全体に行き渡らないおそれがあり、基板に付着しているレジスト片などの有機物の酸化分解が不十分である。 1 ml/m

i n 以上であれば被処理基板全面に液膜が形成され、有機物が十分に分解される。また、付与速度が $10 \text{ ml} / \text{min}$ を越えても、コストが上昇するのみで特別の利益はない。

【0013】

以上のように被処理基板にオゾン水を付与することにより、基板に付着している微細レジスト片などの有機物は酸化分解され、引き続いて行なわれる水素水による処理で酸化された有機物などが速やかに洗浄除去されるようになる。また、レジスト片などの有機物が多い場合やレジストに対するイオン注入量が多い場合には、上記のオゾン水による処理は2回以上連続して行なってもよい。

【0014】

また、オゾン水による処理に際しては、基板あるいは処理雰囲気を加温してオゾン水による酸化処理を促進させることができる。加温温度は 30°C 以上、好ましくは 60°C 以上であり、このような加温は何れの方法で行なってもよいが、例えば、加熱超純水や加熱窒素ガスを処理系に導入することによって行なうことができる。

【0015】

本発明で使用する水素水は、公知の水素発生装置で発生した水素を含む気体を、公知の方法で超純水に接触させて得られる。水素水の水素濃度は、 0.5 ppm 以上、好ましくは $1.0 \sim 1.6 \text{ ppm}$ である。水素濃度が 0.5 ppm 未満では、十分な異物除去が望めないため不充分である。一方、水素濃度が 1.6 ppm を越えると、大気圧下で水素ガスが脱離して危険であり、また、気泡の発生があり、洗浄効率の著しい低下を招くので好ましくない。

【0016】

上記水素水の被処理基板に対する付与速度は、基板面積 1 cm^2 当たり $1 \text{ ml} / \text{min}$ 以上、好ましくは $1 \sim 10 \text{ ml} / \text{min}$ である。付与速度が $1 \text{ ml} / \text{min}$ 未満では、水素水が基板の表面全体に行き渡らないおそれがあり、基板に付着している有機物のオゾン酸化物および他の異物の洗浄効果が不充分である。 $1 \text{ ml} / \text{min}$ 以上であれば、被処理基板全面に水素水の液膜が形成され、上記オゾン酸化物および他の異物が十分に洗浄される。また、付与速度が $10 \text{ ml} / \text{min}$

in を越えても、コストが上昇するのみで特別の利益はない。

【 0 0 1 7 】

上記オゾン水による処理および水素水による処理は、基板の汚染の程度に従って、いずれも複数回繰り返してもよい。また、オゾン水と水素水との処理の順序は、オゾン水による処理を先に行ない、その後に水素水による処理を行なうのが好ましいが、その逆でもよい。さらにオゾン水による処理と水素水による処理を交互に行ってもよい。

【 0 0 1 8 】

さらに本発明では、オゾン水による処理と水素水による処理とを同時に行ってもよい。また、前記オゾン水と水素水とを適当な比率で混合した混合液（A）で基板を処理してもよく、また、オゾンを含む気体と水素を含む気体を超純水に溶解させた処理液（B）（以下AおよびBを纏めて混合水という）で処理してもよい。さらに混合水による処理の前後にオゾン水または水素水による処理を付加してもよい。いずれの場合にも使用するオゾン水、水素水または混合水のオゾン濃度または水素濃度、あるいはこれらの液の基板に対する付与速度並びに基板などの加熱は前記と同様でよい。

【 0 0 1 9 】

以上のようにオゾン水と水素水、あるいは混合水で基板を処理することにより、基板に付着している微細レジスト片などの酸化物や他の異物は速やかに洗浄除去される。特に水素水による処理、あるいは混合水による処理に際しては、水素水または混合水に超音波を照射して水素を活性化させることによって、基板の洗浄効果が一層促進される。超音波処理は通常の方法でよく、特に限定されないが、超音波の周波数は0.5MHz以上、好ましくは1MHz以上である。なお、前記オゾン水にも超音波を照射しても構わない。

【 0 0 2 0 】

以上のオゾン水、水素水あるいは混合水による基板の処理は、被処理基板を水平回転させながら行なうことが好ましく、被処理基板の回転数は500rpm以上、好ましくは1000～3000rpmである。基板の回転数が500rpm未満では遠心力による基板上での処理液の置換、および除去した異物のスピン

アウトなどの点で不充分であり、一方、回転数が3000rpmを越えると、基板がスピンドライして基板面に必要な液膜を形成することが困難になるなどの点で好ましくない。

【0021】

以上のオゾン水、水素水あるいは混合水による基板の処理は、オゾンが毒性のあるガスであることや外部からの埃などの混入を避けるためにも、全体が密閉され、外界と遮断された雰囲気内で行なうことが好ましい。なお、処理終了後には、処理領域に残っているオゾンは熱分解や紫外線照射によって容易に無害化できる。

【0022】

また、本発明において、必須ではないが、必要に応じて、オゾン水、水素水または混合水で基板を処理する工程のいずれかの工程の前に、オゾンガス、酸素ガスなどの酸化性ガスを用いて基板に付着している有機物を灰化処理したり、上記工程の前に有機溶剤で基板の洗浄を行ったり、あるいは上記工程の後にフッ化水素を含んだ水で基板を処理することにより本発明の効果を一層高めることができる。

【0023】

次に本発明の処理装置について説明する。本発明の前記方法を実施するための処理装置は、図1に示すように、処理槽1と、該処理槽中において水平回転する基板保持体2と、処理槽の上部に設けられ、下方に液体を吐出するノズル3と、該ノズルに液体を供給する導管4と、全体を閉鎖するチャンバー5とを有し、上記ノズル3が基板9の直径以上の長さで基板の直径より狭い幅とを有する棒状であることを特徴としている。その他、前記基板保持体2を回転させるモーター6、その他の必要な薬剤、例えば、超純水、塩酸、硫酸、弗化水素などの酸、アンモニアなどのアルカリ溶液、炭酸ガス、窒素ガス、カルボン酸系化合物などを供給する導管7、処理層1に溜った液体を排出するドレイン8などを有する。

【0024】

図1に示す装置において、基板保持体2上に、適当な手段、例えば、バキューム式や側面支持式などのチャック方式で、一枚または複数枚の基板9が載置され

、前記説明のように、必要に応じて基板を前処理した後、水平回転している基板上にオゾン水、水素水あるいは混合水が一連の工程で供給されて基板が洗浄される。基板が洗浄された後、必要に応じて基板を超純水でリンスし、基板保持体2の回転数を高め、所謂スピンドライ法により基板に付着している液体を乾燥除去して、洗浄された基板が得られる。

【0025】

また、基板を混合水で処理する場合には、前記オゾン水と水素水とを所定の比率で混合するか、あるいはオゾンを含むガスと水素を含むガスを超純水に所定濃度で溶解した水溶液（混合水）を調製しておき、図示のいずれかの経路で該混合水をノズル3に供給および吐出させればよい。また、オゾン水と水素水とで基板を同時に処理する場合には、オゾン水と水素水との供給量を所定の割合にコントロールしてノズル3に送り、基板9に対して同時に吐出させればよい。

【0026】

上記本発明の装置において、特にノズルの構成に特徴を有する。その1例を図2に示す。図2は、ノズルの斜視図、側面図および正面図であり、該ノズルの長さは、基板の直径とほぼ同一またはより長くし、幅は基板の直径よりも狭くして棒状になっている。該ノズルは、図示の例ではオゾン水または混合水が供給されるセル21と水素水または混合水が供給されるセル22が仕切り23によって形成され、各セルにはそれぞれの液を供給する導管24がそれぞれ設けられるとともに、下部には液体を吐出する吐出口25がそれぞれ設けられている。このようにオゾン水、水素水または混合水の流路を多数のセルに分割し、かつ各セルにオゾン水、水素水または混合水を供給し、各吐出口から吐出させることにより、オゾン水、水素水または混合水の均一な吐出が可能となる。

【0027】

オゾン水または混合水を吐出する各セル21、および水素水または混合水を吐出する各セル22には、セルを長さ方向に貫通している超音波発生器である石英ロッド26が設けられ、オゾン水、水素水または混合水にそれぞれ超音波が照射されるようになっている。水素水または混合水を超音波処理することが望ましく

、オゾン水の超音波照射は必須ではないので、オゾン水のセルには石英ロッド 26 は設けなくてもよい。上記石英ロッド 26 にはアンプが連結され、石英ロッド 26 を振動させて超音波を発生させるようになっている。

【0028】

水素水または混合水のみを超音波処理し、オゾン水は超音波処理しない場合に備えて、オゾン水のセル 21 と水素水または混合水のセル 22 との間には超音波遮蔽板であるショックアブソーバー 27 が設けられていることが好ましい。以上の如き構成のノズルを用いてオゾン水、水素水または混合水を基板表面に供給することにより、基板自体が高速回転していることから、上記オゾン水、水素水または混合水が基板表面に均一に散布され、基板は均一に洗浄処理される。

【0029】

【実施例】

次に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例および比較例はあくまで一つの例であり、本発明を何ら限定するものではない。また、基板に付着する汚染物の量の増減により好適な処理条件は変化し、かつ残レジストを除去するだけが本発明の目的でないことを理解すべきである。本発明の方法においては、有機物で汚染された基板と有機物に起因する異物の除去全般に関して効果が望めることを、下記実施例によって理解すべきである。

また、本発明によれば、本発明の方法によって処理された後の基板は、その表面の清浄度が高いことから、そこに形成される構造（パターン）の特性が向上することも示唆される。

なお、以下において SPM（処理）とは、硫酸（濃度 96 重量％）と過酸化水素水（濃度 30 重量％）との混合物による処理を意味し、APM（処理）とは、アンモニア水（濃度 28 重量％）と過酸化水素水（濃度 30 重量％）との混合物による処理を意味し、これらの処理液は適宜超純水で希釈して使用する。

【0030】

参考例 1（サンプルの調製）

8 インチ CZSi ウェハ（以下基板という）をウェット浸漬型洗浄装置にて APM 処理（アンモニア：過酸化水素水：超純水＝1：1：8）、70℃、超音波

処理)した。処理した基板を乾燥後、該基板にI線感光レジストを枚葉式スピナーにて塗布し、I線で全面露光を行い、レジストを感光させ、およびベークした。その後、 BF_2 あるいはAsをイオン注入した。 BF_2 のドーピング量が $5.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$ (加速電圧: 15 keV)のものをサンプルAとし、Asのドーピング量が $8.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$ (加速電圧: 30 keV)のものをサンプルBとし、何もドーピングしないものをサンプルCとした。サンプルの調製条件を下記表1に示す。各サンプルは何れも光干渉型膜厚測定装置にてレジスト膜厚を測定した。

【0031】

表1: サンプルの調製条件

Sample	A	B	C
使用基板	8"Si ウェハ	8"Si ウェハ	8"Si ウェハ
レジスト膜厚	約7000 Å	約7000 Å	約7000 Å
感光条件	I線 全面露光 25 秒	I線 全面露光 25 秒	I線 全面露光 25 秒
ベーク条件	N_2 気流中 120℃、5 秒	N_2 気流中 120℃、5 秒	N_2 気流中 120℃、秒
注入イオン種	BF_2	As	—
イオン注入量	$5.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$	$8.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$	—
打ち込み条件	15keV	30keV	—

【0032】

実施例1 (サンプルの処理)

それぞれのサンプルについて、オゾン水によるレジストの剥離を行い、剥離後の洗浄には、オゾン水、水素水または混合水を用いる本発明の方法(シーケンス処理1~3)を用いた。処理は、図1に示す装置を用いて連続的にレジストの剥離、洗浄およびその後の乾燥までの処理を一括して同一装置、同一の処理チャンバー内で行った。各サンプルのシーケンス処理の組み合わせを下記表2に示す。

なお、reference処理 1 は比較例である。

【 0 0 3 3 】

表 2：サンプルのシーケンス処理の組み合わせ

処理条件名	レジスト剥離の方法	剥離後の洗浄 1	剥離後の洗浄 2
シーケンス処理 1	オゾン水(60ppm)	オゾン水(60ppm)	水素水(1.5ppm)
シーケンス処理 2	SPM	オゾン水(60ppm)	水素水(1.5ppm)
シーケンス処理 3	SPM	なし	オゾン水(60ppm) + 水素水(1.5ppm)
Reference 処理 1	SPM	なし	APM

【 0 0 3 4 】

シーケンス処理 1：

オゾン水によるレジスト剥離処理：

各サンプルを処理するオゾン水は、図 2 に示すノズルから吐出した。この処理ステップにおける処理条件を下記表 3 に示す。また、処理前後のレジスト膜厚も示す。この時のオゾン水の吐出量は、基板面積 1 cm^2 当たり 10 ml/min である。オゾン水の吐出口とは別の吐出口から石英ヒーターによって 50°C に加熱された超純水を基板に吐出し、その上からさらにオゾン水を上記と同一吐出量で吐出した。

【 0 0 3 5 】

表 3 : オゾン水(60ppm)によるレジスト剥離条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	オゾン水	オゾン水	オゾン水
オゾン濃度	60ppm	60ppm	60ppm
処理時間	12分	15分	10分
処理温度	50℃	50℃	50℃
回転数	1500rpm	1500rpm	1500rpm
レジスト膜厚(処理前)	7000 Å	7000 Å	7000 Å
レジスト膜厚(処理後)	全て剥離	全て剥離	全て剥離

【 0 0 3 6 】

レジスト剥離後のオゾン水による酸化分解処理：

レジスト剥離後の基板についてレーザー光源の顕微鏡による観察を行った。基板表面にはレジスト膜の残留は確認されなかったが、若干のレジスト片や比較的大きな異物が残留していた。これら異物はカーボンやシリコンの酸化物を主たる成分とする異物である。レジスト剥離直後の基板に残留している異物は約 3 μm にピークを持つ粒度分布をしていた。従って、これら異物は酸化力のあるオゾン水で容易に酸化分解されるので、オゾン水による異物の酸化分解処理を行った。酸化分解処理は、図 2 に示すノズルよりオゾン水を吐出して行った。処理前後の異物測定はレーザー光散乱型異物カウンターにて行った。この時の各サンプルの処理条件とその結果を下記表 4 に示す。オゾン水はノズルから、基板面積 1 cm^2 当たり 10 ml/min で吐出した。

【0037】

表4：オゾン水(60ppm)による有機物系異物の酸化分解条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	オゾン水	オゾン水	オゾン水
オゾン濃度	60ppm	60ppm	60ppm
処理時間	30 秒	30 秒	30 秒
処理温度	25 ℃	25 ℃	25 ℃
回転数	1500rpm	1500rpm	1500rpm
異物数(処理前)	2560 個 > 0.2 μm	3200 個 > 0.2 μm	1220 個 > 0.2 μm
異物数(処理後)	3201 個 > 0.2 μm	3600 個 > 0.2 μm	1802 個 > 0.2 μm

【0038】

オゾン水による酸化分解処理後の水素水による洗浄処理：

水素水は、図2に示す超音波発振子を有するノズルから吐出して各サンプルを処理した。この時の超音波の周波数は1.5MHzである。処理前後の異物測定はレーザー光散乱型異物カウンターにて行った。処理前における顕微鏡によるレビューでは、殆どレジスト片は確認されず、微小な異物が残留するのみであった。また、異物の粒度分布は3 μm から約1 μm にシフトしており、レジスト剥離後に残留していた比較的大きな異物が酸化分解されたことが示された。水素水のORP値は約-550mVであり、粒子と基板上の表面電位が同じ負にチャージするため、静電的な反発により異物が除去される。また、超音波によるキャビテーションの効果によって物理的にも異物が除去され、かつ水素、ヒドロキシなどのラジカルが発生する。この処理ステップ後に窒素気流中で3000rpmのスピンドライを行った。処理後のサンプルはいずれも良好に洗浄されていた。

【0039】

表5：水素水による有機物系異物の除去条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	水素水	水素水	水素水
水素濃度	1.5ppm	1.5ppm	1.5ppm
処理時間	30 秒	30 秒	30 秒
処理温度	25 ℃	25 ℃	25 ℃
回転数	1500rpm	1500rpm	1500rpm
異物数(処理前)	3201個 > 0.2 μm	3600個 > 0.2 μm	1802個 > 0.2 μm
異物数(処理後)	7個 > 0.2 μm	10個 > 0.2 μm	9個 > 0.2 μm

【0040】

シーケンス処理 2S P M処理によるレジスト剥離処理：

サンプルを処理する S P M処理は、一般的な薬液バス洗浄装置によって行なった。この処理ステップにおける処理条件を下記表6に示す。また、処理前後のレジスト膜厚も示す。

表 6 : SPM によるレジスト剥離条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	SPM	SPM	SPM
混合比 (容量比) (硫酸:過酸化水素水)	4 : 1	4 : 1	4 : 1
処理時間	7 分	7 分	5 分
処理温度	100 ℃	100 ℃	100 ℃
レジスト膜厚(処理前)	7000 Å	7000 Å	7000 Å
レジスト膜厚(処理後)	全て剥離	全て剥離	全て剥離

【 0 0 4 1 】

レジスト剥離後の基板をレーザー光源の顕微鏡による観察を行った。基板表面にはレジスト膜の残留は確認されなかった。レジスト剥離直後の基板に残留している異物は、約 $1 \mu\text{m}$ にピークを持つ粒度分布をしていた。次のオゾン水による酸化分解ステップに入った。

【 0 0 4 2 】

レジスト剥離後のオゾン水による酸化分解処理：

レジスト剥離後の基板をレーザー光源の顕微鏡による観察を行った。基板表面にはレジスト膜の残留は確認されなかったが、若干のレジスト片や比較的大きな異物が残留していた。これら異物はカーボンやシリコンの酸化物を主たる成分とする異物である。レジスト剥離直後の基板に残留している異物は約 $0.5 \mu\text{m}$ にピークを持つ粒度分布をしていた。従って、これら異物は酸化力のあるオゾン水で容易に酸化分解されるので、オゾン水による酸化分解処理を行った。図 2 に示すノズルよりオゾン水を吐出して処理を行った。処理前後の異物測定はレーザー光散乱型異物カウンターにて行った。この時の各サンプルの処理条件とその結果を表 7 に示す。オゾン水は、ノズルから基板面積 1 cm^2 当たり $10 \text{ ml} / \text{min}$ で吐出した。

【 0 0 4 3 】

表 7 : オゾン水(60ppm)による有機物系異物の酸化分解条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	オゾン水	オゾン水	オゾン水
オゾン濃度	60ppm	60ppm	60ppm
処理時間	30 秒	30 秒	30 秒
処理温度	25 ℃	25 ℃	25 ℃
回転数	1500rpm	1500rpm	1500rpm
異物数(処理前)	2255 個 > 0.2 μm	4856 個 > 0.2 μm	1280 個 > 0.2 μm
異物数(処理後)	3160 個 > 0.2 μm	5221 個 > 0.2 μm	2120 個 > 0.2 μm

【 0 0 4 4 】

オゾン水による酸化分解処理後の水素水による洗浄処理 :

水素水を、図 2 に示す超音波発振子を有するノズルから吐出し、各サンプルを処理した。この時の超音波の周波数は 1. 5 M H z である。それぞれのサンプルの処理条件とその結果を下記表 8 に示す。処理前後の異物測定はレーザー光散乱型異物カウンターにて行った。処理前における顕微鏡によるレビューでは微小な異物が残留するのみであった。この処理ステップ後に窒素気流中で 3 0 0 0 r p m のスピンドライを行った。処理後のサンプルはいずれも良好に洗浄されており、本例が、従来処理と比して遜色ない結果を与えることが示され、従来の処理に代替可能であることが示唆された。

【0045】

表8：水素水による有機物系異物の除去条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	水素水	水素水	水素水
水素濃度	1.5ppm	1.5ppm	1.5ppm
処理時間	30 秒	30 秒	20 秒
処理温度	25 ℃	25 ℃	25 ℃
回転数	1000rpm	1000rpm	1000rpm
異物数(処理前)	3160 個 > 0.2 μm	5221 個 > 0.2 μm	2120 個 > 0.2 μm
異物数(処理後)	8 個 > 0.2 μm	10 個 > 0.2 μm	6 個 > 0.2 μm

【0046】

シーケンス処理 3S P M処理によるレジスト剥離処理：

サンプルを処理する S P M処理は、一般的な薬液バス洗浄装置によって行なった。この処理ステップにおける処理条件を下記表9に示す。また、処理前後のレジスト膜厚も示す。

【 0 0 4 7 】

表 9 : SPM によるレジスト剥離条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	SPM	SPM	SPM
液混合比 (容量比) (硫酸:過酸化水素水)	4 : 1	4 : 1	4 : 1
処理時間	10 分	13 分	13 分
処理温度	100 ℃	125 ℃	125 ℃
レジスト膜厚(処理前)	7000 Å	7000 Å	7000 Å
レジスト膜厚(処理後)	全て剥離	全て剥離	全て剥離

【 0 0 4 8 】

レジスト剥離後の基板についてレーザー光源の顕微鏡による観察を行った。基板表面には大きな異物は殆ど確認されなかったが、サンプルによっては異物の付着が非常に多かった。これは SPM の劣化に起因する現象と思われる。この剥離処理の後、処理基板を超純水中に 5 分間浸漬して SPM をリンス除去し、スピンドライによる乾燥を行なった。

【 0 0 4 9 】

レジスト剥離後のオゾン水を添加した水素水 (混合水) による洗浄処理 :

上記 SPM 処理後、水素水 (1. 5 p p m) にオゾン水を添加した混合水を用いて基板を処理した。この時に添加するオゾン水の濃度は 6 0 p p m である。この時のオゾン濃度は除去すべき異物の汚染度によって選択すべきであり、本例で汚染物が有機物を主としていることと併せて、汚染の度合いも高いことにより、上記の如き濃度を設定している。基板の処理には、基板面積 1 cm^2 当たり $3 \text{ ml} / \text{min}$ の混合水を吐出して、図 2 に示す超音波発振子を有するノズルから吐出し、各サンプルを洗浄処理した。この時の超音波の周波数は 1. 5 M H z である。それぞれのサンプルの処理条件とその結果を下記表 1 0 に示す。処理前後の

異物測定はレーザー光散乱型異物カウンターにて行った。処理前における顕微鏡によるレビューでは殆どレジスト片は確認されず、微小な異物が残留するのみであった。また、異物の粒度分布は $3\mu\text{m}$ から約 $1\mu\text{m}$ にシフトしており、レジスト剥離後に残留していた比較的大きな異物は酸化分解されたことを示している。水素水単独のORP値は約 -550mV であり、粒子と基板上の表面電位が同じ負にチャージするため、静電的な反発により酸化物が除去される。また、超音波によるキャビテーションの効果によって物理的にも異物が除去され、かつ水素、ヒドロキシなどのラジカルが発生する。この処理ステップ後に窒素気流中で 3000rpm のスピンドライを行った。処理後のサンプルはいずれも良好に洗浄されていた。

【0050】

表10：混合水による有機物系異物の除去条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	混合水	混合水	混合水
水素濃度	1.5ppm	1.5ppm	1.5ppm
オゾン濃度	60ppm	60ppm	60ppm
混合水の容量混合比	オゾン水1:水素水8	オゾン水1:水素水8	オゾン水1:水素水8
処理時間	30秒	30秒	20秒
処理温度	25℃	25℃	25℃
回転数	1500rpm	1500rpm	1500rpm
異物数(処理前)	102個 > $0.2\mu\text{m}$	89個 > $0.2\mu\text{m}$	251個 > $0.2\mu\text{m}$
異物数(処理後)	15個 > $0.2\mu\text{m}$	21個 > $0.2\mu\text{m}$	29個 > $0.2\mu\text{m}$

【0051】

以上の結果からして、特に、レジスト剥離後の異物の除去にオゾン水と水素水、または混合水による処理が有効であることが示された。なお、本例は枚葉装置で行なっているが、レジストの如き大量の有機物の除去を伴わない、これらの異

物の除去のみの場合は、水素水、オゾン水または混合水を用いて浸漬型の処理を行なっても、ほぼ同様の効果が得られる。従って本発明は異物の除去という観点において装置の態様にかかわらず有用である。

【 0 0 5 2 】

比較例 1（リファレンス処理 1）

SPMによるレジスト剥離処理：

SPMによるレジスト剥離処理の条件を下記表 1 1 に示す。また、処理前後のレジスト膜厚を示す。処理は薬液浸漬型装置にて行った。レジストは全て剥離された。

【 0 0 5 3 】

表 11：SPM によるレジスト剥離条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	SPM	SPM	SPM
液混合比（容量比） （硫酸：過酸化水素水）	4：1	4：1	4：1
処理時間	10 分	13 分	13 分
処理温度	100 ℃	125 ℃	125 ℃
レジスト膜厚（処理前）	12200 Å	12400 Å	12500 Å
レジスト膜厚（処理後）	全て剥離	全て剥離	全て剥離

【 0 0 5 4 】

顕微鏡によるレビューを行ったところ、大きな異物は殆ど確認されなかったが、サンプルによって異物の付着が非常に多かった。これは SPM の劣化に起因する現象と思われる。この洗浄処理の後、処理基板を超純水中に 5 分間浸漬して SPM をリンス除去し、スピンドライによる乾燥を行なった後に、APM による洗浄処理を行った。

【 0 0 5 5 】

S P Mによるレジスト剥離処理後の A P Mによる洗浄処理：

洗浄槽の下部に振動子を有する薬液浸漬型洗浄装置に、それぞれのサンプルを浸漬して処理を行った。この時の超音波の周波数は1．5 M H zである。処理前後の異物測定はレーザー光散乱型異物カウンターにて行った。処理条件と結果を下記表12に示す。残留していた異物は殆ど除去された。

【 0 0 5 6 】

表12：APMによる異物の除去条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	APM	APM	APM
液混合比（容量比） （アンモニア：過酸化水素水：超純水）	1：1：8	1：1：8	1：1：8
処理時間	5分	5分	5分
処理温度	65℃	65℃	65℃
異物数(処理前)	45個 > 0.2 μm	51個 > 0.2 μm	55個 > 0.2 μm
異物数(処理後)	8個 > 0.2 μm	10個 > 0.2 μm	9個 > 0.2 μm

【 0 0 5 7 】

前記実施例が、上記比較例の従来処理と遜色ない結果を与えたことは、本発明の処理シーケンスが、従来処理の代替に耐え得るということの証明であり、本発明は、前述の課題を解決し、特に有用であることが証明された。

【 0 0 5 8 】

【発明の効果】

本発明の方法は、半導体素子構造を形成した後の不要なレジストを除去するプロセスにおいて、オゾン水、水素水または混合水のみを使用しているので、環境負荷の小さい、かつ素子構造にダメージを与えない低コストな方法である。本発明の方法は、腐食による素子の電気特性低下を最小限に食い止め、製品歩留まりの向上が期待できるため、半導体製造装置のランニングコストの低減と安全性の

向上を可能にする。このようにオゾン水、水素水または混合水を用いたレジスト剥離後の洗浄工程における一連の処理は、環境負荷の低減および素子形成工程の簡便化により、省エネルギーなどの今後の製造業における諸問題にも適応できる。

【0059】

これまでは硫酸、アンモニア、過酸化水素、または有機溶剤などを用いて、基板上に存在する残レジストなどの異物を除去していた。本発明の方法は、これらの薬液を用いないため、半導体素子の構造や配線材料を著しく腐食することがないため、素子構造のダメージが軽減され、例えば、素子性能の信頼性を向上し、腐食を防ぐための工程、あるいは処理に用いる材料のコスト低減につながり、また、配線材料への腐食の軽減は、素子の電気抵抗の低下、消費電力の低減および素子性能の高速化につながる。

【0060】

また、従来の水素水を活性化して用いる処理は、微小な異物を除去することが可能であるとされているが、本発明の方法は、前述のオゾン水による処理に水素水による処理を組み合わせること、または混合水を用いることにより、硫酸などの高純度の従来の薬液を使用することなく、例えば、レジストなどのレジストの剥離から、その後の洗浄までの工程を一括して行うことが可能であることに意義があり、それを可能にした本発明の方法および装置を用いることにより、その処理が初めて可能となる。

【0061】

本発明によれば、このようにレジスト剥離と洗浄の工程が一括して行われることが可能となり、処理工程ごとの基板の持ち運びが不要で、かつ危険薬液との接触機会の削減および汚染物接触機会の削減などのメリットが生じる。また、該メリットはこの一括処理がコスト削減などに貢献し得ることの所以である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の処理装置の概略図。

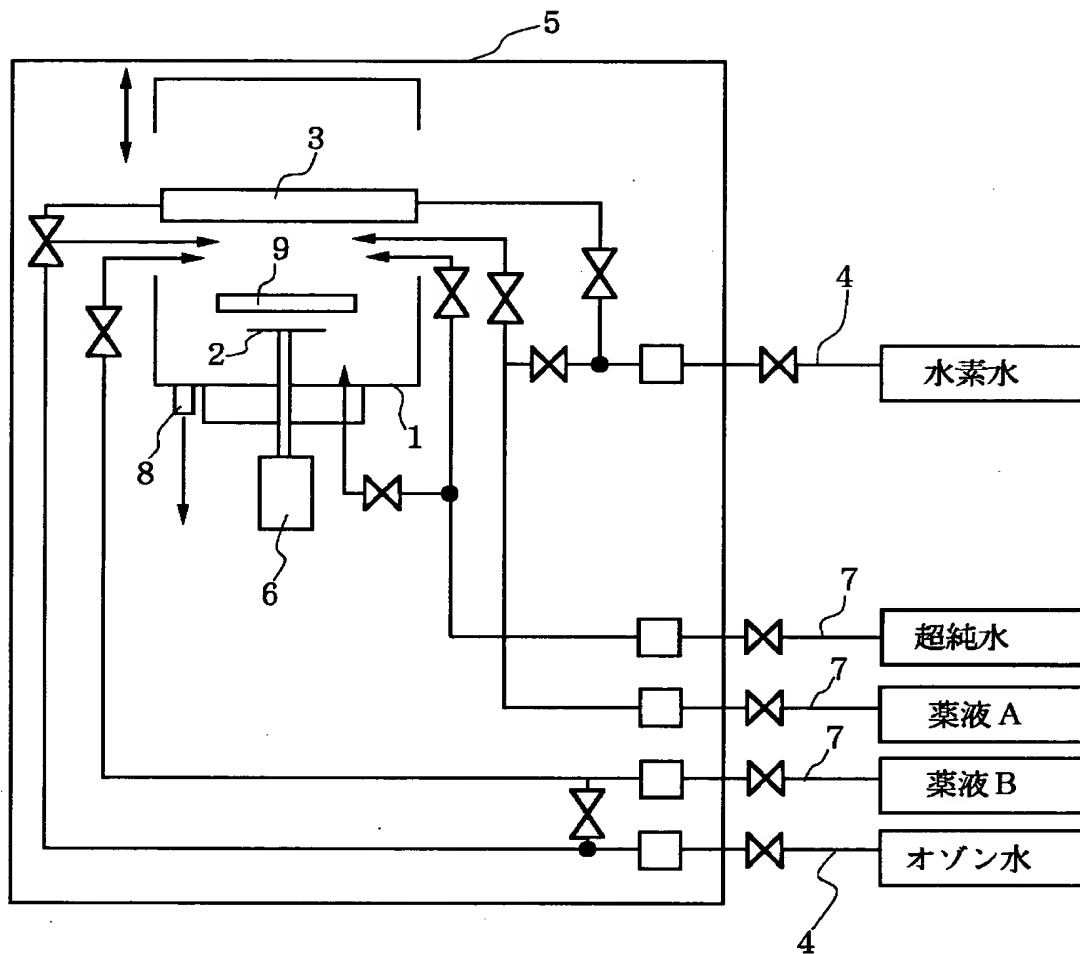
【図2】 ノズルの構造を説明する図。

【符号の説明】

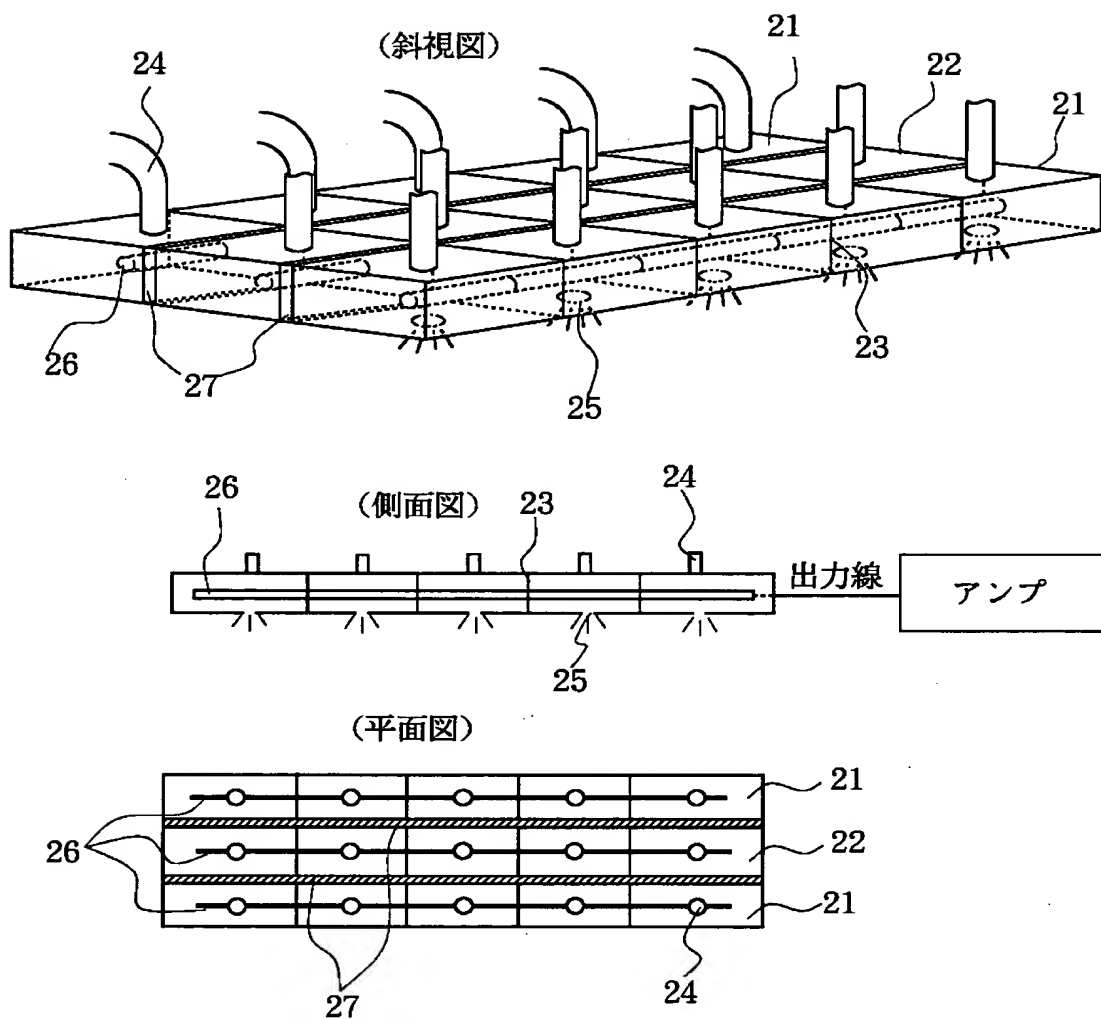
- 1 : 処理槽
- 2 : 基板保持体
- 3 : ノズル
- 4 : 導管
- 5 : チャンバー
- 6 : モーター
- 7 : 導管
- 8 : ドレイン
- 9 : 基板
- 2 1 , 2 2 : セル
- 2 3 : 仕切り
- 2 4 : 導管
- 2 5 : 吐出口
- 2 6 : 石英ロッド
- 2 7 : ショックアブソーバー

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硫酸、過酸化水素、アンモニア、酸素プラズマ等の使用を必須とせず
に、有害蒸気の発生、鉄分の混入、基板の損傷、環境負荷等を生じることなく、
従来技術と同様な洗浄効果が得られる基板の処理方法及び処理装置の提供。

【解決手段】 基板上に存在する有機物の除去方法であって、オゾンを含有了
ガスを超純水に溶解した水で基板を処理する工程と、水素を含有了ガスを超純
水に溶解した水で基板を処理する工程とを含み、これらの工程を連続的に行う基
板処理方法；基板上に存在する有機物の除去方法であって、オゾンを含有了ガ
スと水素を含有了ガスとを超純水に溶解した水、もしくはオゾン水と水素水と
を混合した水で基板を処理するか、あるいはオゾン水と水素水とで基板を同時
に処理する工程を含む基板処理方法；および該方法を実施する処理装置。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [597140523]

1. 変更年月日 1997年10月 3日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区飯田橋1丁目5番10号
氏 名 エム・エフエスアイ株式会社